## This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

### **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

#### IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

	a.		*. (
		with 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	
*			
We will be a second of the sec			e e e e e e e e e e e e e e e e e e e
***		*	
			,
		(#)************************************	·9
*			Ş.
	± 4.50,		
<b>1</b>	A		
	***		
0 :			7
	•		•
			•
	*	* * * * * * * * * * * * * * * * * * *	
			4
		en e	
	· · · · ·	÷	

#### PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2002-280087

(43)Date of publication of application: 27.09.2002

(51)Int.CI.

H01M 14/00

H01L 31/04

(21)Application number: 2001-083020

(71)Applicant:

**TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC** 

AISIN SEIKI CO LTD

(22)Date of filing:

22.03.2001

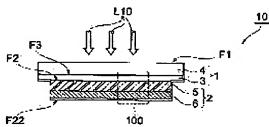
(72)Inventor:

**INABA TADASHI** HIGUCHI KAZUO

**TSUKIGASE AZUSA AZUMA HIROZUMI MOTOHIRO TOMOMI TOYODA TATSUO NAKAJIMA JUNJI** 

#### (54) OPTICAL ELECTRODE AND DYE SENSITIZED SOLAR BATTERY PROVIDED WITH THE SAME

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical electrode capable of sufficiently suppressing the generation of a leakage current and a dye sensitized solar battery having excellent energy conversion efficiency. SOLUTION: This optical electrode 10 has a transparent electrode 1 and a semiconductor electrode composed of a first semiconductor layer 5 arranged on the transparent electrode and a second semiconductor layer 6 arranged on the first semiconductor layer. A semiconductor material constituting the first semiconductor layer and the second semiconductor layer is anatase-type TiO2. The second semiconductor layer includes at least one kind of oxide particle selected from a group of Al2O3, SiO2, ZrO2, SrTiO3, and Nb2O5, and the first semiconductor layer does not include oxide particle substantially.



#### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

	•			8 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	•	*	
		142		Today Asi			
			4	*			
				F- 2 - 7			
Francisco (Francisco)					** :	76	
*					t. Fs		
	* 0			10 (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1)	·		
					8 2		
						* * .	,
		ş - ¥					
			* · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			8	
		30 0	TE , É			•	4:
*		. ·	*				· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
					*		× :
	die N						
78.00				7 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			
				, ,	*4		- / ·
				* * * * * * * * * * * * * * * * * * *			
					* <del>}</del>	*	
					1.0		
			3	The second			
					*		
				ert e	ar are		
						•	

# **逊要流防止,97**叠

特開2002-280087 (11)特許出歐公開每号

€

辍

ধ

羋

华 噩 ধ (22)

(19) 日本国物群庁 (JP)

(P2002-280087A)

平成14年9月27日(2002.9.27) (43)公開日

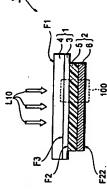
(##). I-E2-E 5 F 0 5 1 5H032 G 7 H01M 14/00 H01L 31/04 10月記号 HO 1 M 14/00 H01L 31/04

審査請求 未請求 耐水児の数7 〇L (全 10 頁)

			THE TO PROPER WHITE
(21)出版器号	特数2001-83020(P2001-83020)	(71)出版人 000003609	000003609
(22) 出取日	平成13年3月22日(2001.3.22)		株式会社豊田中央研究所 爱知県愛知郡县 <b>入手町大字長</b> 故字優道41番
		施の1 (71)出版人 000000011	抱の1 000000011
			アイシン精機株式会社
		(72)発明者	置知県川谷市朝日町2丁目1番地名 電楽 忠可
			愛知県愛知郡長久年町大字長被字橋道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内
		(14) 代理人	
			TEL KEN AN UPSEN
			現代以下級へ

(54) 【発明の名称】 光電極及びこれを備えた色素増修型太陽電池

び優れたエネルギー変換効率を有する色素均感型太陽和 【課題】 調れ電流の発生を十分に抑制できる光電極及 省の故供。 光電優10は透明電優1と、当該透明電 極上に配置された第一の半等体層 5 と当数第一の半等体 周上に配置された第二の半導体圏6とからなる半導体電 極とを有する。そして、第一の半導体層及び前記第二の 2である。第二の半導体層には、A120g、Si0g、Z の半導体層には酸化物粒子が実質的に含有されていない 半等体層を構成する半導体材料はアナタース型のT10 rO2、SrTiO3、Nb2O5からなる群から選択され る少なくとも1種のD化物粒子が含有されており、第一 ことを特徴とする。 [解决平限]



特許替求の範囲】

「請求項1] 受光面を有する半導体電極と、当該受光 **5上に隣接して配置された透明電極とを有する光電極で**  前記半等体粒極が前記透明電極に隣接して配置された類 --の半等体層と当該第一の半等体層に隣接して配配され た第二の半導体層とから構成されており、

前記第二の半導体層には、酸化アルミニウム、二酸化ケ 「森、酸化ジルコニウム、チタン酸ストロンチウム、酸 前記第一の半導体層及び前記第二の半導体層を構成する 化ニオブ(V)からなる群から選択される少なくとも1個 半導体材料がアナタース型の酸化チタン(IV)であり、 の酸化物粒子が含有されており、かつ、

前記第一の半導体層には前記数化物粒子が実質的に含有 されていないこと、を特徴とする光電極。

記第二の半導体層における前記数化物粒子の含有率が1 10 【翻求項2】 前記半導体電極の全体の厚きか5~30 【翻求項3】 前記半導体電極の全体の厚さに対する前 2第二の半導体層の厚きの割合が5~50%であり、前 ~50質量%であることを特徴とする額求項2に記載の umであることを特徴とする翻求項1に記載の光電極。

【翻求項4】、 的記第二の半導体層が複数の層から構成 されており、 **約記半導体電極の全体の厚さに対する前記第二の半導体** 西の厚さの割合が5~60%であり、かつ、

される最外的の周にかけて増加していること、を特徴と 11 前記複数の層を構成する各層の前記酸化物粒子の含有率 内部の層から前記第一の半導体層に最も遠い位置に配置 が、前記第一の半等体層に最も近い位置に配置される最 する類求項2に記載の光塩極。

「請求項5】・前記数内部の無における前記数化物粒子 の含有率が0.1~10質量%であり、かつ、前記最外 等の層における前記数化物粒子の含有率か5~50質量 【請求項6】 前記歐化物粒子が球形粒子又は異方性粒 600nmであることを特徴とする翻求項 1~5の何れ 子であり、かつ、前記数化物粒子の平均粒径が0. 1~ %であることを特徴とする額次項4に記載の光電極。 かに記載の光電極。

【胡欢頃7】 受光面を有する半導体電極と当該半導体 と前記対極とが電解質を介して対向配置された色素増盛 電極の前記受光面上に隣接して配置された透明電極とを 有する光電極と、対極とを有しており、前記半導体電極 型太陽電道であって、

前記光電極が請求項1~7の向れかに記載の光電極であ ることを特徴とする色萊増密型太陽電池。

(発明の詳細な説明) 0001

(発明の属する技術分野) 本発明は、光電極及びこれを **着えた色素増密型太陽電池に関する。** 

られている。そして、その太陽電池の中でも、色素地路 される。また、下記式 (1)中、1gは入射光強度[mW cm-2)、Vocは開放或任[V]、Iscは短格電流密度[m する関心の高まりとともに多様な太陽電池の囲発が造め ンプルなプロセスで製造できること等からその実用化が 期待されており、電池のエネルギー変換効率を向上させ るための様々な検討が行われている。なお、色素増密型 太陽電池のエネルギー変換効率がは、下記式(1)で扱 型太陽電池は使用する材料が安価であること、比較的シ Acm-2)、F.F.は曲線因子 (Fill Facter) を示す。 【従来の技術】近年、地球温暖化やエネルギー問題に対  $\eta = 100 \times (V_{oc} \times I_{sc} \times F.F.) / I_{0}... (1)$ 

色素增密型太陽電池は、增密色素を含有する半導体電極 と当該半導体電極上に隣接して配配された透明電極とを として増感色素となるRu金属蜡体を吸収させたアナタ 有する光電極と、対極とを有しており、半導体電極と対 る。そして、従来、上記の半導体和極には、半導体材料 **陸とが電解質を介して対向配配された構成を有してい** ース型のT102からなる多孔質粒子が使用されてい

[0000]

[発明が解決しようとする課題] しかしながら、従来の なかった。大きな溢れ電流の発生は式(1)中の電池の **期放電圧∨cの大きな低下を招くので、漏れ電流の発生** を十分に切倒できなければ、高いエネルギー安模幼年を 色素增密型太陽電池は、光電極を構成する半導体電極に おいて、発電中の漏れ電流の発生を十分に防止できてい 有する配治を構成することができなくなる。

[0004]本発明は、上記従来技術の有する課題に億 みてなされたものであり、竭れ電流の発生を十分に即制 できる光電極及び優れたエネルギー変換効率を有する色 森増炤型太陽亀池を提供することを目的とする。

[課題を解決するための手段] 本発明省らは、上記目的 を造成すべく観意研究を取わた結果、半導体電極を構成 する半導体であるアナタース型の酸化チタン (T (0000)

半導体電極の電解質消液に接触することになる側の面の **代利用率及び導電性を十分に確保しつつ、調れ氧流の**通 生を効果的に抑制することができることを見出し、本免 0g) の伝導帯よりも高い伝導帯を有する特定の段化物 粒子を半導体電極中に混入し、然も、段化物粒子を特に 近傍の領域に含有させることにより、半導体電極の入船 明に到強した。

[0006] すなわち、本発明は、受光面を有する単導 とを有する光電値であって、半導体電極が透明電極に算 体電極と、当該受光面上に隣接して配置された透明電極 おり、第一の半導体層及び第二の半導体層を構成する半 **扱して配置された第一の半導体層と当該第一の半導体層** に関接して配置された第二の半導体周とから構成されて

8

**導体材料がアナタース型の酸化チタン(IV)であり、第二** の半導体層には、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、酸 化ジルコニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化ニオブ 粒子が含有されており、かつ、第一の半導体圏には酸化 物粒子が実質的に含有されていないこと、を特徴とする (V)からなる群から選択される少なくとも1種の酸化物 光電極を提供する。

[0007] 上記本発明の光電極は、半導体電極を構成。 する第二の半導体層中に、酸化物粒子が上記の条件を満 たすようにして含有されているので、半導体電極の導電 3アナタース型の酸化チタン(IV)と電解質溶液との接触 性を十分に確保しつつ第二の半導体閥の半導体材料であ 製体限と透明電極との間に酸化物粒子が実質的に含有さ より、半導体電極に入射する入射光利用率を十分に確保 4. なごとができる。そのため、本発明の光電極は、半導 なていない第一の半導体層を配揮した構成とすることに **倒れ低流の発生を抑制することができ、優れた光雨変換** 界面の面積を減少させることができる。また、第二の半 体単極の入射光利用率及び導配性を十分に確保しつつ 効率を得ることができる。

[0008] ここで、本発明において、第二の半導体層 03)、酸化ニオブ(V) (N b205) は、アナタース型の 203) 、二酸化ケイ素 (Si02)、酸化ジルコニウム 酸化チタン(IV) (Ti02) よりも伝導帯が高い酸化物 に含有させる酸化物である酸化アルミニウム(Al (ZrO<sub>2</sub>)、チタン酸ストロンチウム (SrTi の粒子である。

い。この「酸化物粒子が実質的に含有されていない」状 11 [0009]また、本発明において、半導体電極の第一 の層には、上記の酸化物粒子が実質的に含有されていな **郷とは、第一の半導体層には酸化物粒子か全く含まれて** いない状態か、或いは酸化物粒子を含んでいたとしても その合有量が前述の入射光利用率と導配性を十分に確保 しつつ、頃れ電流の発生を抑制する効果を得られない程 僅かである状態を示す。

【0010】 更に、本発明の光電極においては、入射光 川用本及び導電性を十分に確保する観点から、半導体電 少なくなり光を有効に吸収できなくなる傾向が大きくな る。一方、半導体電極の厚さか30 μmを超えると、電 半導体電極の厚さか5μm未満となると、色素吸着量が 気抵抗が大きくなり半導体に注入されたキャリアの損失 が低下する傾向が大きくなる。なお、上記と同様の観点 から、半導体電極2の厚さは5~15μmであることが **極の全体の厚さが5~30μmであることが好ましい。 量が多くなるとともに、イオン拡散抵抗が増大して、I** ・及び13~の対極への拡散が阻害され、電池の出力特性 より好ましく、8~13μmであることが更に好まし

11位の全体の厚さが上述の条件を消たす場合には、 半導 [0011]また、本発明の光電極においては、半導体

合が5~50%であり、第二の半導体層における酸化物 体電極の全体の厚さに対する第二の半導体層の厚きの割 【0012】半夢体電極の全体の厚さに対する第二の半 体電極の全体の厚さに対する第二の半導体層の厚きの割 導体層の厚さの割合か5%未満であると、漏れ亀流抑制 効果が小さくなるおそれがある。また、第二の半導体層 の厚さの割合か50%を超えると、入射光利用率が減少 するおそれがある。なお、上記と同様の観点から、半導 位子の含有率か1~50質量%であることが好ましい。 合は20~30%であることがより好ましい。

**利用率が減少するおそれがある。なお、上記と同様の観** 【0013】また、第二の半導体層における酸化物粒子 の合有率が1質量光未満であると、漏れ亀流抑制効果が 小さくなるおそれがある。一方、第二の半導体層におけ る酸化物粒子の含有率か50質量%を超えると、入射光 点から、第二の半導体層における酸化物粒子の含有率は 10~30質量%であることかより好ましく、15~2 5 質量%であることが更に好ましい。

のように第二の半導体層を単層のみの構成としてもよい [0014]また、本発明の光電極においては、半導体 14位の全体の厚さが上述の条件を満たす場合には、上述 が、その他にも、第二の半導体層を複数の層から構成す ることも好ましい。

[0015] すなわち、本発明の光電極においては、半 第二の半導体圏が複数の圏から構成されており、半導体 **電極の全体の厚さに対する第二の半導体層の厚さの割合** が5~60%であり、かつ、複数の層を構成する各層の 酸化物粒子の含有率が、第一の半導体層に最も近い位置 が好ましい。このように、最外部の層と最内部の層にお ける酸化物粒子の含有率に上記の条件に基づく傾斜を設 に配置される最内部の層から第一の半導体層に最も遠い 位置に配置される最外部の層にかけて増加していること けることにより、より確実に溺れ電流の発生を効果的に 尊体電極の全体の厚さが上述の条件を消たす場合には、 **印刷することが可能となる。** 

【0016】ここで、本発明において、「複数の層を構 外部の層にかけて増加している」状態とは、一端に位置 する最外部の間の酸化物粒子の含有率が他端に位置する 成する各層の酸化物粒子の含有率が、最内部の層から最 最内部の周の酸化物粒子の含有率よりも最終的に大きく なっており、複数の周を全体としてみた場合に各層の酸 化物粒子の含有率が最内部の層から最外部の層にかけて 概略的に増加している状態を示す。

[0017]例えば、最内部の層から最外部の層にかけ て酸化物粒子の含有率が単顕に増加している状態であっ てもよい。また、例えば、最内部の間と最外部の周との 関に配置される層のうち、一部の隣り合う層岡士の数化 **物粒子の含有率が同じ値をとる状態であってもよい。更** ち、一部の隣り合う層岡士の酸化物粒子の含有率を比較 に、最内部の層と最外部の層との間に配置される層のう

部の層の側に位置する層の含有率よりも大きい場合があ **単性を十分に確保する観点から、最内部の間から最外部** した場合、最内部の層の側に位置する層の含有率が最外 ってもよい。ただし、半導体電極の入射光利用率及び導 の層にかけて酸化物粒子の含有率が単調に増加している 状態、又は、最内部の層と最外部の層との間に配置され る層のうち、一部の隣り合う層両士の酸化物粒子の含有 本が同じ値をとる状態が好ましい。

は、最内部の層に討ける酸化物粒子の含有率が0.1~1 10質量%であり、かつ、最外部の層における前記数化 [0018] 更に、この場合、本発明の光電極において 物粒子の合有本が5~50質量%であることが好まし

る酸化物粒子の含有率が50質量%を超えると、入射光 11 い。ここで、最内部の層における酸化物粒子の含有率か なるおそれがある。一方、最内部の層における酸化物粒 子の含有率が10買量%を超えると、入射光利用率が減 少するおそれがある。また、最外部の層における酸化物 粒子の含有率か5買量%未満であると、漏れ電流抑制効 果が小さくなるおそれがある。一方、最外部の層におけ 0. 1質量光来消であると、濡れ電流抑制効果が小さく 川用率が減少するおそれがある。

[0019]そじて、上記と同様の観点から、最内部の 間における酸化物粒子の含有率は5~10質量%である ことがより好ましい。また、最外部の層における酸化物 位子の合有率は25~35質量%であることがより好ま [0020]また、本発明の光電極においては、最内部 の層における酸化物粒子の含有率と最外部の間における 毀化物粒子の含有率との登は5質量%以上であることが い。ここで、上記の豊の値か5質量%未満であると、漏 好ましく、15~25質量%であることがより好まし れ電流抑制効果が低下するおそれがある。

おそれがある。一方、上記形状の酸化物粒子の平均粒径 11 [0021] 更に、本発明の光電極においては、酸化物 位子が球形粒子又は異方性粒子であり、かつ、酸化物粒 子の平均粒径か0, 1~600.nmであることが好まし い。これにより、遅れ電流を抑制しつつ、可視光の光散 乱性と電解液の良好なイオン拡散性を確保できる。ここ で、上記形状の酸化物粒子の平均粒径が0.1nm未満 であると、イオン鉱散性が低下し、電池特性が低下する が600nmを超えると、漏れ電流の抑制及びイオン拡 の焼結性が悪くなり半導体膜が剥離し易くなるおそれが ある。そして、上記と同様の観点から、上記形状の酸化 物粒子の平均粒径は10~400mmであることがより 散性の確保はできるものの酸化物粒子からなる半導体膜

体電極と対極とが電解質を介して対向配置された色素増 11 【0022】また、「本発明は、受光面を有する半導体電 **陸と当該半導体電極の受光面上に隣接して配置された透** 明電極とを有する光電極と、対極とを有しており、半導

る。このように、前述した本発明の光電極を用いること により、優れたエネルギー変換効率を有する色素増感型 慇型太陽電池であって、光電極が前述した本発明の光電 極であることを特徴とする色素増密型太陽電池を提供す 太陽電池を構成することができる。 [0023]

の光電極及び色柔増密型太陽電池の好適な実施形態につ 【発明の実施の形態】以下、図面を参照しなから本発明 いて詳細に説明する。なお、以下の説明では、周一また は相当部分には同一符号を付し、重複する説明は省略す [0024] [第一実施形態] 図1は、本発明の光電極 は、図1に示した領域100の部分の模式拡大断面図で ある。更に、図3は、図1に示した光電極を備えた色素 の第一実施形態を示す模式断面図である。また、図2 増磨型太陽電池を示す模式断面図である。

[0025] 図1に示す光電極10は、主として、受光 面F2を有する半導体電極2と、当該半導体電極2の受 光面F2上に隣接して配置された透明電極1ととから構 成されている。また、図3に示す色素増密型太陽電池2 0は、主として、図1に示した光電極10と、対極CE と、スペーサーSにより光電極10と対極CEとの間に いる。そして、半導体電極2は、受光面F2と反対側の 形成される間隙に充填された電解質Eとから構成されて 裏面F22において電解質Eと接触している。

[0026] この色素増感型太陽電池20は、透明電極 1を迅過して半導体電極2に照射される光L10によっ 半導体電極2内において発生した電子は、透明電極1に て半導体電極2内において電子を発生させる。そして、 集められて外部に取り出される。

【0027】透明電極1の構成は特に限定されるもので はなく、通常の色素増密型太陽電池に搭載される透明電 を透過させるためのいわゆる透明導電膜3をコートした 構成を有する。この透明導電膜3としては、液晶パネル は、ガラス基板等の透明基板4の半導体電極2の側に光 等に用いられる透明電極を用いればよい。例えば、フッ ZnO:Alコートガラス等が挙げられる。また、メッ シュ状、ストライブ状など光が透過できる構造にした金 極を使用できる。例えば、図1及び図3の透明電極1 **属電極をガラス基板等の基板4上に設けたものでもよ** 素ドーブSnO2コートガラス、ITOコートガラス、

【0028】透明基板4としては、液晶パネル等に用い られる透明基板を用いてよい。具体的には透明なガラス 基板、ガラス基板表面を適当に荒らすなどして光の反射 を防止したもの、すりガラス状の半透明のガラス基板な もよく、透明ブラスチック板、透明ブラスチック膜、無 なお、光を透過するものであれば材質はガラスでなくて ど光を透過するものが透明基板材料として挙げられる。 機物透明結晶体などでもよい。

3

\*

は、主として、前述の酸化物粒子P3を含む第二の半導 体圏6と、この類二の半導体層6と透明電極1との間に 二の半時体題6を半導体電極2に備えることにより、当 哲半導体電極2内における端れ電流の発生の効果的な抑 [0029] 図1及び図2に示すように、半導体ជ極2 配置された第一の半導体層 5 とから構成されている。そ して、前述のように、この色素増密型太陽電池10は第 飯が図られている。

体粒子P1及び酸化物粒子P3の表面に吸着された増盛 この期一の半導体圏5は、主として半導体粒子P1とこ の半導体粒子P1の数面に吸着された増感色素P2とか て、半導体粒子P1と、酸化物粒子P3と、これら半導 5 構成されている。また、類二の半導体層6は、主とし は、金属酸化物粒子P3は奥質的に含有されておらず、 [0030] 図2に示すように、第一の半導体関5に 色来P2とから構成されている。

[0031]上記半導体粒子P1は特に限定されるもの ZrO2, La203, Ta205, SrTiO3, BaTi ではなく、酸化物半導体、硫化物半導体等を使用するこ 例えば、CdS等を用いることができる。また、上記の 02, ZnO, SnO2, Nb205, In203, WO3, 03等を用いることができる。硫化物半導体としては、 半導体の他に、Si, GaAS等も用いることができ とができる。殷化物半導体としては、例えば、Ti

[0032] 更に、増感色素の吸着量を増大させる観点 から、半導体粒子P1の平均粒径 (二次粒子) は、1~ 500nmであることが好ましく、10~100nmで あることがより好ましい。

[0033]また、半導体電優2の第一の半導体層5及 11 \*2\* - ピピリジルー4、4\* ージカルボキシレート) ル 定されるものではなく、可視光領域および/または赤外 はその誘導体、ヘミン、ルテニウム、オスミウム、鉄及 び第二の半導体層6に含有させる増級色素P2は特に限 光句域に吸収を持つ色素であればよい。この増整色素P 2としては、金属鉛体や有限色素等を用いることができ \* 8。金属鉛体としては飼フタロシアニン、チタニルフタ ロシアニン等の金属フタロシアニン、クロロフィルまた は、メタルフリーフタロシアニン、シアニン系色素、メ タロシアニン系色異, キサンテン系色素, トリフェニル び亜鉛の鉛体 (例えばシスージシアネートーピス (2、 テニウム (ΙΙ)) 等が挙げられる。有拠色素として メタン系色森等を用いることができる。

【0034】また、先に述べたように、半導体電極2の 厚さは、5~30 mmに超節されており、更に、単層構 造の第二の半導体層6の厚きの割合は半導体電極2の金 体の厚さに対して5~50%となるように関節されてい る。また、この場合、第二の半導体図6の厚さの割合が 上記の条件を満たす場合には、第二の半導体圏6に合有 される数化物粒子P3の含有率は1~50質量%に関節

[0035]また、対極CEは、特に限定されるもので 金属薄膜電極を形成し、金属薄膜電極を電解質医の側に **向けて配置させるものであってもよい。また、透明電極** 1の透明導電膜3に白金を少量付着させたものであって もよく、白金などの金属蔣謨、炭素などの導風性膜など はなく、例えば、シリコン太陽電池、液晶パネル等に通 ば、前述の透明電極1と同じ構成を有するものであって もよく、透明電極1と同様の透明導電膜3上にPも等の 常用いられている対極と同じものを用いてよい。例え であってもよい。

への電子注入を果した後の色菜を遠元するための酸化遠 [0036] 更に、電解質医の組成も光励起され半導体 森のアンモニウム協あるいはヨウ化リチウムとヨウ素を クス電解質をアセトニトリル、炭酸プロピレン、エチレ の酸化超元阻を含むヨウ素系レドックス溶液が好ましく **混合したものなどを用いることができる。その他、BF** ンカーポネートなどの電気化学的に不活性な溶媒(およ 元祖を含んでいれば特に限定されないが、1-/13-等 用いられる。具体的には、I-/I3-系の配解質はヨウ -/Br3.私、キノン/ハイドロキノン系などのレドッ びこれらの混合溶媒)に溶かしたものも使用できる。

【0037】また、スペーサーSの構成材料は特に限定 されるものではなく、例えば、シリカピーズ等を用いる ことかてなる。

[0038]次に、図1に示した光電極10及び図3に 示した色素増感型太陽電池20の製造方法の一例につい て説明する。

[0039] 先ず、透明電極1を製造する場合は、ガラ 等の透明等虹膜3をスプレーコートする等の公知の方法 ス基板等の基板4上に先に述べたフッスドープSn02 を用いて形成することができる。

の半導体問5を形成する方法としては、例えば、以下の 方法がある。すなわち、先ず、散化チタン等の半導体粒 子P1を分散させた第一の半導体周5を形成するための または両者の混合溶媒など半導体粒子P1を分散できる 分散液を透明電極1の透明導電膜3上に度布し、次いで 法、印刷法などを用いることができる。そして、乾燥し ものなら特に限定されない。また、分散液中には必要に た後、空気中、不活性ガス或いは窒素中で加熱、焼成し を形成する。このときの焼成過度は300~600℃か 好ましい。焼成固度が300℃未満であると半蕁体粒子 P 1 間の固着、基板への付着力が弱くなり十分な強度が でなくなる。焼成温度か600℃を超えると、散化チタ ンのルチル化が進行し、増密作用が低下するおそれがあ 【0040】次に、透明電極1の透明導電膜3上に第一 分散液を開製する。この分散液の溶媒は水、有機溶媒、 応じて牙面活性剤、粘度関節剤を加えてもよい。次に、 て半導体電極2の第一の半導体閥5 (多孔質半導体膜) 乾燥する。このときの塗布方法としてはパーコーター

る。また、焼成温度が600℃を超えると半導体粒子P 1の焼結が進み、半導体電極2の裏面積が小さくなるお

の半導体限5を形成する方法と同様にして第二の半導体 [0041]次に、第一の半導体图5上に第二の半導体 图6を形成する場合には、例えば、上記の半導体5を形 成するための分散液に、酸化物粒子P3を更に溶加させ た組成を有する分散液を胸製する以外は、上述した第一 層6を形成することができる。

[0042]次に、半導体電極2 (半導体蒸増膜)中に 11 の半等体層50形成時、或いは第一の半等体層5上に第 10 の反応性ガス中で金属等を蒸発させ、反応生成物を透明 14 る。増密色菜P2は、少なくとも、半導体電極2の裏面 F22に付着 (化学吸着、物理吸費または堪損など) さ に半導体電極2の裏面F22を浸漬するなどの方法を用 二の半導体圏6を形成した時などに公知の方法により適 宜施してもよい。また、透明電極1の透明導電膜3上に 半導体電優2を形成する他の方法としては、以下の方法 尊電膜3上に堆積させる反応蒸着法を用いてもよい。更 に、反応ガスの流れを制御する等してCVD等の化学蒸 せればよい。この付着方法は、例えば色素を含む溶液中 いることができる。この際、溶液を加熱し過流させるな 【0043】なお、半導体電極2内に含まれる光電変換 反応を阻害する不純物を除去する疫面酸化処理を、第一 がある。すなわち、透明電極1の透明導電膜3上に下1 い。透明導電膜3上に半導体を膜状に蒸溜させる方法と しては公知の方法を用いることができる。例えば、電子 オンピーム蒸君等の物理蒸碧法を用いてもよく、酸菜等 どして増磨色素の吸着、堆積を促進することができる。 ピーム茶着、抵抗加熱茶着、スパッタ茶着、クラスタイ **浸着法等の公知の方法により増級色素 P 2 を含有させ** 02等の半導体を膜状に蒸着させる方法を用いてもよ 智法を用いることもできる。

は、公知の方法により対極CEを作製し、これと光電極 内部に電解質医を充填し、色素増感型太陽電池20を完 10と、スペーサーSを図1に示すように組み上げて、 [0044] このようにして光電極10を作製した後

ら本免明の光気極の第二実施形態について説明する。な \*\* [0045] [第二実施形態] 以下、図4を参開しなか の要素については同一の符号を付し、重複する説明は省 お、上述した第一英施形態に関して説明した要素と同一 略する。図3は、本発明の光電極の第二実施形態を示す 模式断面図である。

【0047】ここで、先に述べたように、この光電極1 m [0046] 図4に示す光電極11は、第二の半導体層 6が、透明電極1に数も近い位置に配置される最内部の 图61と、透明電極に最も違い位置に配置される最外部 は、図1に示す光電極10と同様の構成を有している。 の居62とからなる2周の構成を有していること以外

で、最内部の周61における数化物粒子P3の含有率は 数外部の周62における半導体粒子の含有率は5~50 質量%となるように関節されている。そして、この光虹 数光電極11以外は図1に示した色素増感型太陽電池1 0. 1~10質量%以下となるように関節されており、 1第二の半導体圏6は複数の周から構成されているの 極11を備えた色素増密型太陽電池(図示せず)は、 0と同様の構成を有する。

[0048]以上、本発明の好適な実施形態について設 明したが、本発明は上紀実施形態に限定されるものでは [0049]例えば、上記の実施形態においては、単層 極及びこれを備える色素増密型太陽電池について説明し たが、本発明の光電極及び色素増密型太陽低値はこれに 図5に示す光電優12のように、三層以上の第二の半導 体層 6 から構成された半導体電極 2 を備える構成を有し 各層は、各々の製化物粒子P3の含有率が、好ましくは 最内部の層から型外部の層にかけて増加するように関節 れる内部層63とから構成されているが、内部層63の に含有される酸化物粒子の含有率は、好ましくは、最内 成いは二層の構造を有する第二の半導体層を備えた光虹 ていてもよい。そして、この場合、第二の半導体数6の されている。すなわち、例えば、図5に示す光電優13 の第二の半導体層6は、股内部の間61と最外部の図6 部の層61よりもそれよりも大きく、かつ、最外部の層 2と、最内部の層61と最外部の層62との間に配置さ 限定されるものではない。例えば、本発明の光電極は、 62のそれよりも低くなるように関節されている。 (0900)

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明の光 るが、本発明はこれらの皮筋例に何ら限定されるもので 電極及び色素増感型太陽電池について更に詳しく説明す はない。

に示した光電極12と同様の構成を有する光電極を作製 [0051] (奥施例1) 以下に示す手頃により、関1 し、更に、この光虹極を用いて、図3に示す色景増密型 太陽電池20と同様の構成を有する20×5mmのスケ 一ルの色菜増筋型太陽電油を作製した。

エロジル社製、平均粒径;25mm)とを散性溶液に入 有量:30質量光、以下、ペースト1とする)を閲覧し 次に、このチタニアスラリーに増粘剤を加え、混煉して れて撹拌することによりチタニアスラリーを開製した。 第一の半導体層5形成用のペースト (TiO2粒子の含 [0052]先ず、T102粒子 (アナターゼ、日本ア

0jとの質量比; TiO2: Al2Oj=8:2) 形成用の [0053] 次に、上記ペースト1に、酸化アルミニウ ム (A1203) 粒子 (シーアイ化成社製、平均粒径;3 0 nm) を混合し、第二の半導体層 (TiO2とAl2 ペースト (以下、ペースト2とする) を函数した。

9

聞し、次いで乾燥させた。その後、大気中、450℃の μm、第二の半導体 B 6 の B 厚; 4 μm)を形成し、増 **電性ガラス (日本板硝子社製)を用いた。そして、この** 条件のもとで焼成した。更に、上記ペースト1及びペー m<sup>2</sup>、層厚;15μm、第一の半導体图5の層厚;11 Sn02導電膜上に、上述のペースト1をスクリーン田 スト2を用いてこのスクリーン印刷と焼成どを繰り返す ことにより、SnO2導電膜上に図1に示す半導体電極 は、フッスドーブされたSn0g導電膜を有する透明導 [0054] 一方、ガラス基板 (透明導電性ガラス) 2と同様の構成の半導体電極 (受光面の面積;1 c 恩色素を含有していない光電極を作製した。

れにより、半導体電極に増懸色素を約1×10-7mol 【0055】その後、半導体電極の裏面に色素を以下の ようにして吸着させた。先ず、増密色素としてルテニウ ム錯体 [cis-Di(thiocyanato)-N,N'-bis(2,2'-bipyridy 九のエタノール奇液(増感色素の過度; 3×10-4mo 1/1)を開製した。次に、この溶液に半導体電極を浸 費し、60℃の温度条件のもとで80時間放配した。こ 個をアセトニトリル海液にて洗浄した後、2 5℃に保持 した窒素気流中において乾燥させ、光電極10を完成さ -4,4'dicarboxylic acid)-ruthenium(11)] を用い、こ /cm2吸着させた。ルテニウム錯体吸着後の半導体電

ポン社製のスペーサーS(南田名:「サーリン」) 水巻 【0056】次に、対極として上記の光亀極と同様の形 **犬と大きさを有する₽tが蒸着された透明導電性ガラス 草極、電解質Eとして、ヨウ素、ヨウ化リチウム、アン 更に、半導体電極の大きさに合わせた形状を有するデュ** 備し、図3に示すように、光電極10と対極CEとスペ ーサーSを介して対向させ、内部に上記の電解質を充填 モニウム塩を含むヨウ素系レドックス溶液を調製した。 して色素増密型太阳電池を完成させた。

【0057】(実施例2)半導体電極の製造を以下のよ **ろにして行ったこと以外は、実施例1と同様の手順によ** り図1に示した光電極10及び図3に示した色素増感型 太陽尾池20と同様の構成を有する光電極及び色素増感 型太陽電池を作製した。

蕁体層形成用ペーストとして使用した。また、実施例1 ┅ 【0058】先ず、実施例1で開製したペースト1を半 103) 粒子 (シーアイ化成社製、平均粒径; 30nm) を混合し、第二の半導体圏6 (Ti02とA1201との 質量比; TiO2: A12O3=5:5) 形成用のペース で開製したペースト1に、酸化アルミニウム(A1 ト(以下、ペースト3とする)を超数した。

スト3を使用した以外は実施図1と同様にして、SnO 和一の半導体層5の層厚; 1 1 mm、第二の半導体層6 [0059] そして、 哲述のペースト2のかわりにペー |導電膜上に図1に示す半導体電極2と同様の構成の半 **尊体電極(受光面の面積;1cm2、層厚;15μm**。

の**周**厚;4 μm)を形成し、増懸色素を含有していない

り図1に示した光電極10及び図3に示した色素増密型 (0060) (実施例3) 半導体電極の製造を以下のよ 太陽電池20と同様の構成を有する光電極及び色素増感 **うにして行ったこと以外は、実施例1と同様の手順によ** 型太陽電池を作製した。

[0061] 先ず、実施例1で調製したペースト1を半 尊体閥形成用ペーストとして使用した。また、実施例1 し、第二の半導体層6 (T102とS102との質量比; で関製したペースト1に、二酸化ケイ菜 (S102) 粒 T102:S102=8:2) 形成用のペースト (以下、 子 (シーアイ化成社製、平均粒径; 15 nm)を混合 ペースト4とする)を開製した。

スト4を使用した以外は実施例1と同様にして、SnO 第一の半導体層5の個厚;11μm、第二の半導体層6 の周厚; 4 μm)を形成し、増感色素を含有していない 【0062】そして、趙河のペースト2のかわりにペー 2等電膜上に図1に示す半導体電極2と同様の構成の半 尊体電極(受光面の面積;1 cm2、層厚;15 μm、 光電極を作製した。

り図1に示した光電極10及び図3に示した色素増感型 太陽電池20と同様の構成を有する光電極及び色素増感 【0063】 (実施例4) 半蕁体電極の製造を以下のよ **うにして行ったこと以外は、実施例1と同様の手順によ** 型太陽電池を作製した。

【0064】先ず、実施例1で開製したペースト1を半 の質量比; TiO2: ZrO2=8:2) 形成用のペース 尊体層形成用ペーストとして使用した。また、実施例 1 m)を混合し、第二の半導体層6(T102とZr02と 02) 粒子 (日本アエロジル社製、平均粒径;50n で腐製したペースト1に、数化ジルコニウム (2 r ト(以下、ペースト5とする)を腐敗した。

厚;4 mm)を形成し、増密色素を含有していない光電 スト5を使用した以外は実施例1と同様にして、Sn0g −の半導体图5の图厚;7 μm、第二の半導体層6の層 [0065] そして、色点のペースト2のかわりにペー 尊電限上に図1に示す半導体電極2と同様の構成の半導 体配径 (受光面の面後; 1 cm<sup>2</sup>、個厚; 15 μm、第 極を作製した。

り図1に示した光電極10及び図3に示した色素増感型 【0066】(奥施例5)半導体電極の製造を以下のよ 太陽電池20と同様の構成を有する光電極及び色柔増感 **きにして行ったこと以外は、実施例1と同様の手順に』** 型太陽電池を作製した。 【0067】先ず、実施例1で闘製したペースト1を半 で脳製したペースト 1に、チタン酸ストロンチウム(S 尊体層形成用ペーストとして使用した。また、実施例1 r T i O<sub>3</sub>) 粒子 (Johoson Matthy社製、平均粒径; 6 18 0 nm) を混合し、第二の半導体層6 (TiO2とSr

杉成用のペースト (以下、ペースト6とする) を閲製し TiO3との質量比; TiO2:SrTiO3=9:1) E

スト6を使用した以外は実施例1と同様にして、Sn02 一の半導体層5の層厚;11μm、第二の半導体層6の 導電膜上に図1に示す半導体電極2と同様の構成の半導 **暦厚;4 μπ)を形成し、増瘀色素を含有していない光** 【0068】 そして、 世述のペースト2のかわりにくー 体電極 (受光面の面積;1 cmg、層厚;15 μm、第

[0069] (実施例6) 半導体電極の製造を以下のよ り図1に示した光電極10及び図3に示した色素増感型 太陽亀池20と同様の構成を有する光電極及び色素増感 **うにして行ったこと以外は、実施例1と同様の手順によ** 型太陽電池を作製した。

の層厚; 4 mm)を形成し、増略色素を含有していない 19 位子 (平均粒径;300nm)を混合し、第二の半導体 スト7を使用した以外は実施例1と同様にして、SnO 【0070】先ず、実施例1で調製したペースト1を半 图6 (TiO2とNb2O5との質量比; TiO2:Nb2 する)を開製した。なお、N b205粒子はアルコキシド 第一の半導体層5の層厚;11μm、第二の半導体層6 **尊体層形成用ペーストとして使用した。また、実施例 1** 【0071】 やつん、 哲科のスースト2のなむりにくー 2導電膜上に図1に示す半導体電極2と間様の構成の半 05=9:1) 形成用のペースト (以下、ペースト7と (Nb (OC2H5) 5. Wako社製、商品名;「ニオ で開製したペースト1に、数化ニオブ(V) (N b205) 尊体電極(受光面の面積;1 c m<sup>2</sup>、層厚;15 μm、 ブエトキシド」)を加水分解することにより得た。

たこと以外は、実施例1と同様の手頭により光電極及び

色素増感型太陽電池を作製した。

[0072] (実施例7) 半導体電極の製造を以下のよ り、図4に示した光電極11と同様の構成を有する光電 **極と、この光電極を備えていること以外は図3に示した** 色素増感型太陽電池20と同様の構成を有する色素増感 **うにして行ったこと以外は、実施例1と同様の手順によ** 型太陽電池を作製した。

[0073] 先ず、実施网1で開製したペースト1を半 単体層形成用ペーストとして使用した。また、実施例1 で開製したペースト1に、欧化アルミニウム(A1

€

を混合し、第二の半導体層6の最内部の層61(TiO 形成用のペースト(以下、ペースト8とする)を調製し 2とA1203との質量比; Ti02: A1203=9:1) 203) 粒子 (シーアイ化成社製、平均粒径;30nm)

製、平均粒径;30nm)を混合し、第二の半導体層6 スト8及びペースト9を使用した以外は奥施例1と同様 [0075] そして、街道のペースト2のかわりにく-[0074] 更に、奥施例1で調製したペースト1に、 の最外部の層 6 2 (TiO2とA1203との質量比;T 酸化アルミニウム (A1203) 粒子 (シーアイ化成社 102: A1203=7:3) 形成用のペースト(以下、 ペースト 9 とする)を閲製した。

の半導体圏6の最内部の圏61の層厚;3 mm、第二の のみを用いて第一の半導体層5のみからなる半導体電極 厚;15 mm、第一の半導体图5の图厚;8 mm、第二 【0076】 (比較例1) 実施例1に用いたペースト1 にして、Sn02導電膜上に図4に示す半導体電極2と (受光面の面積;1cm<sup>2</sup>、層厚;15μm)を作製し 同様の構成の半導体電極(受光面の面積;1cm2、層 半導体層6の最外部の層62の層厚;4μm)を形成 し、増感色素を含有していない光電極を作製した。

実施例1~実施例7、比較例1の色素増感型太陽電池の エネルギー変換効率カを測定した。電池特性試験は、ソ 実施例1~実施例7、比較例1の各色素増感型太陽電池 に備えられている光電極の構成を表1に示し、電池特性 を用い、AMフィルターを通したキセノンランプから 1 00mW/cm2の疑似太陽光を照射することにより行 (8.1.) 及びエネルギー変換効率 (n/%) を求めた。 [0077] [電池特性試験] 電池特性試験を行ない、 ーラーシミュレータ (ワコム社製、WXS-85-H) し、強れ亀流(I/mA·cm-3)関放電圧(Noc/ った。I-Vテスターを用いて電流-電圧特性を測定 V)、短格電流 (Isc/mA·cm<sup>-2</sup>)、曲線因子 試験の結果を表2に示す。

光電極を作製した。

[0078]

[表1]

9

1# 65 2002-280087 (P2002-280087A)

15

2

				神	•
	10	副1の半導体圏		\$20	第2の半導体層
	1	<b>第</b> さ/μm	<b>原さ/</b> µm	原さ/μm   製化物粒子(含有率/黄量5)	
美拖倒 1	1	=	•	AlzOs (20)	
賽廳例 2	1 🖾	Ξ	4	Al2Os (50)	
策略到 3	<u>8</u>	11	•	SIO <sub>2</sub> (20)	
実施例・4	- 8	11	•	ZrOz (20)	
異路例 5	-	Ξ	•	SrTiO <sub>3</sub> (10)	
異兆例 6	ē	=	•	Nb2O5 (10)	
			根内部の単	1	東内部の画
7 医斑疹	ě	^	#2/#m	導さ/mm   数化物粒子(含有者/質量な)	原之/ nm 、酸化物粒子(含有等/黄金k)
			4	AbO3 (10)	4 AbOs (30)
比較例	# 1 84	第1の年時体階のみ、第2の年時体層など	の年頃体別	     	

[0079]

\* [表2]

			高池存在		
	UmA∙cm <sup>-2</sup>	VocV	Isc/mA·cm <sup>-2</sup>	111	¥u
東第四 1	-0.16	0.746	14.2	0.65	8.88
実施例 2	-0.12	0.751	13.9	0.66	6.89
実施例 3	-0.16	0.742	14.2	0.65	6.85
実施例 4	-0.2	0.736	14.	0.65	6.74
実施例 5	-0.21	0.732	14.2	0.65	6.75
実施例 6	-0.12	0.755	14.6	29.0	7.05
爽粕例 7	-0.11	0.752	14.1	0.67	17
比較例 1	-0.42	0.714	14.8	0.64	8.67

【0080】数1及び扱2に示した結果から明らかなよい うに、 奥施例 1~実施例 7の色素増密型太陽電池の漏れ

電流1の角生量は、比較例1の色素増酪型太陽電池の渦 のエネルギー変換効率カよりも高い値を示すことが確認 そして、奥筋例1~奥施例7の色素増磨型太陽電池のエ ネルギー変換効率のは、比較例1の色素増密型太陽電池 れ電流1の発生量より非常に小さいことが確認された。

(0081)

光電極を構成する半導体電極内における漏れ電流の発生 を即倒できるので、優れた町極特性を有する光電極を構 成することができる。また、この光電極を用いることに より、優れたエネルギー変換効率を有する色素増感型太 **陶電池を構成することができる。 更には、この色素増感** 翌太陽電池を用いることにより、直列接続電池数の少な い安価な色菜増感型太陽電油モジュールを構成すること [発明の効果] 以上説明したように、本発明によれば、

[図面の簡単な説明]

もてきる。

【図1】本発明の光電極の第一英施形態を示す模式断面

【図2】図1に示した領域100の部分の模式拡大断面

【図3】図1に示した光電極を備えた色素増密型太陽電 也を示す模式断面図である。

[図4] 本発明の光電極の第二実施形態を示す模式断面 図である。

[図5] 図1に示した光電極の他の実施形態を示す模式 所面図である。

(符号の説明)

自二の半導体圏 6 を構成する最外部の周、 6 3…第二の 6 1…第二の半導体層6を構成する最内部の層、6 2… 半導体暦6を構成する層、100…光電極10の部分領 1…透明電極、2…半導体電極、3…透明導電膜、4… 0,11,12…光電極,20…色素増密型太陽電池、 基板、5…第一の半導体層、6…第二の半導体層、1

味、CE…対極、E…電解買、F1,F2,F3,…受

光面、F22…半導体電伍2の裏面、L10…入射光、

P 1…半導体粒子、P 2…増磨色素、P 3…酸化物粒

7. S... X~-+-

(72) 免明省 元廣 友英

登知保爱知郡長久平町大字長淑字樹道41卷

樋口 和夫

(72)発明者

フロントページの抗争

他の1 株式会社豊田中央研究所内

月ケ湖 あずさ

(72)免明者

爱知乐爱知郡县久年町大字县散字僧道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内

数知味刈谷市朝日町2丁目1 番地 アイシ 亞田 奄生 (72)免明者

愛知保愛知郡長久宇町大字長散字儀道41番

他の1 株式会社登田中央研究所内

(72) 発明者

爱知保爱知郡县久宇町大字長散字樹造41春

地の1 株式会社・型田中央研究所内

ン類機株式会社内 中島海口 (72)免明者

愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシ Fターム(参考) 5F051 AA14 FA02 FA18 GA03 ン類機株式会社内

5H032 AA06 AS16 CC11 CC14 CC16 EE01 EE02 EE16 M101 M104

(図2) (図4) [<u>8</u>1] [区図] (<u>8</u>2) (OTARU) XWA18 BDA9 21HT